

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC971 U.S. PRO
09/922723



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月 9日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-240871

出 願 人
Applicant(s):

東京応化工業株式会社

AF3

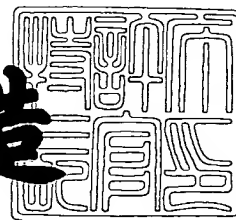
D.G.

11-29-01

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3047695

【書類名】 特許願

【整理番号】 K21380

【提出日】 平成12年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 緒方 寿幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 遠藤 浩太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 駒野 博司

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100057874

【弁理士】

【氏名又は名称】 曾我 道照

【選任した代理人】

【識別番号】 100110423

【弁理士】

【氏名又は名称】 曾我 道治

【選任した代理人】

【識別番号】 100071629

【弁理士】

【氏名又は名称】 池谷 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100084010

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 秀利

【選任した代理人】

【識別番号】 100094695

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 憲七

【選任した代理人】

【識別番号】 100087985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福井 宏司

【選任した代理人】

【識別番号】 100077975

【弁理士】

【氏名又は名称】 望月 孜郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000181

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物およびそのレジスト層を設けた基材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) アルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物からなる酸発生剤、および(C) フェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子の少なくとも一つを酸解離性基で置換した化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が、(a 1) アルカリ可溶性基含有シロキサン単位および(a 2) 酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基含有シロキサン単位を含むアルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】 (a 1) のアルカリ可溶性基が、ヒドロキシ基およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも一つである請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 (a 1) のアルカリ可溶性基とシロキサン基のケイ素原子とを連結する基が、アルキレン基、シクロアルキレン基およびアラルキレン基から選ばれる少なくとも一つである請求項 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

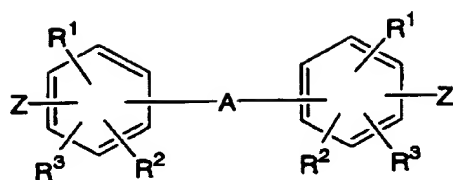
【請求項 5】 (a 1) が、ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位である請求項 4 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 (a 2) の酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基が、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基およびアラルキル基から選ばれる少なくとも一つである請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】 (a 2) が、フェニルシルセスキオキサン単位である請求項 6 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】 (C) 成分が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一つの水酸基またはカルボキシル基の水素原子を、第 3 級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第 3 級アルキルオキシカルボニル基、第 3 級アルキル基、環状エーテル基およびアルコキシアルキル基から選択される酸解離性基で置換した化合物である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

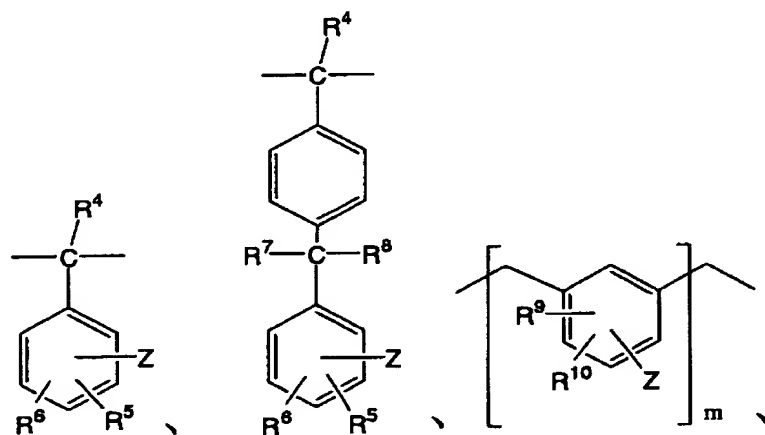
【化 1】



(I)

(式中、Zは水酸基またはカルボキシル基であり、R¹、R²およびR³はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルコキシル基、炭素数1～6の鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、Aは単結合、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、カルボキシル基を有する炭素数1～5のアルキレン基、カルボキシル基を有する炭素数2～5のアルキリデン基、カルボニル基、

【化 2】



から選択される2価の有機基であり、R⁴は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R⁵、R⁶はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシル基であり、R⁷、R⁸はそれぞれ独立して炭素数1～5のアルキル基であり、R⁹、R¹⁰はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基であり、mは1～6の整数で

ある)

【請求項 9】 酸解離性基が、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基およびメトキシプロピル基から選択される少なくとも一つである請求項 8 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】 基板上に第一レジスト層として有機ポリマー層を設け、該有機ポリマー層上に、第二レジスト層として請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物を膜厚 50 ～ 200 nm の範囲で設けた基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型レジスト組成物およびそのレジスト層を設けた基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子の集積度はますます高まり、すでにデザインルール 0.18 μm の L S I の量産は開始され、2000 年末にはデザインルール 0.15 μm の L S I の量産が始まろうとしている。

このような半導体リソグラフィでは、レジストに化学増幅型のポジまたはネガ型レジストを採用することにより、あるいはこれと有機または無機の反射防止膜を組み合わせることにより、さらにはハーフトーンマスクやレベンソンマスクなどの露光用マスクの工夫や輪帯照明、スキャン方式、レンズの高 NA (NA : レンズの開口数) 化などの露光装置の工夫によりデザインルール 0.13 μm 付近迄実用化されようとしている。

【0003】

一方、0.15 μm 以下の次世代あるいは、次々世代のリソグラフィプロセスとして、シリコン含有レジストが有力な候補の一つである。このようなシリコン含有レジストは、耐ドライエッチング性に優れることから、多数の報告がなさ

れている。

例えば、特開平 8 - 3 3 4 9 0 0 号公報、特開平 8 - 3 3 4 9 0 1 号公報および特開平 9 - 8 7 3 9 1 号公報には、ポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンの水酸基の水素原子の一部を酸不安定基で保護したポリシロキサンと酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物などが提案されている。

しかしながら、このような酸不安定基を有するポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンの酸発生剤を組み合わせた 2 成分系のポジ型レジストでは、解像性やレジストパターン形状において十分とは言えず、改善が望まれている。

【 0 0 0 4 】

【発明は解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、KrFエキシマレーザー以下の短波長光、例えば、F₂エキシマレーザー（157nm）やEUV（真空紫外線13nm）を光源とするプロセスに有用であり、高解像性で断面形状の良好なレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物およびそのレジスト層を設けた基材を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、（A）アルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂、（B）放射線の照射により酸を発生する化合物からなる酸発生剤、および（C）フェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子の少なくとも一つを酸解離性基で置換した化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

また、本発明は、（A）成分が、（a1）アルカリ可溶性基含有シロキサン単位および（a2）酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基含有シロキサン単位を含むアルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂である前記のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、（a1）のアルカリ可溶性基が、ヒドロキシ基およびカルボキシル基から選ばれる少なくとも一つである前記のポジ型レジスト組成物を提供

するものである。

【0008】

また、本発明は、(a1)のアルカリ可溶性基とシロキサン基のケイ素原子とを連結する基が、アルキレン基、シクロアルキレン基およびアラルキレン基から選ばれる少なくとも一つである前記のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0009】

また、本発明は、(a1)が、ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位である前記のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0010】

また、本発明は、(a2)の酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基が、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基およびアラルキル基から選ばれる少なくとも一つである前記のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0011】

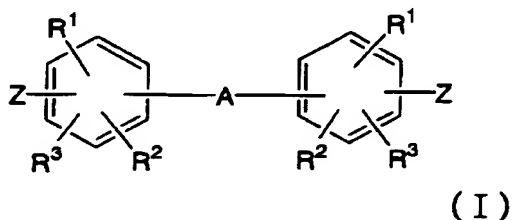
また、本発明は、(a2)が、フェニルシルセスキオキサン単位である前記のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0012】

また、本発明は、(C)成分が、下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一つの水酸基またはカルボキシル基の水素原子を、第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、環状エーテル基およびアルコキシアルキル基から選択される酸解離性基で置換した化合物である前記のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0013】

【化3】

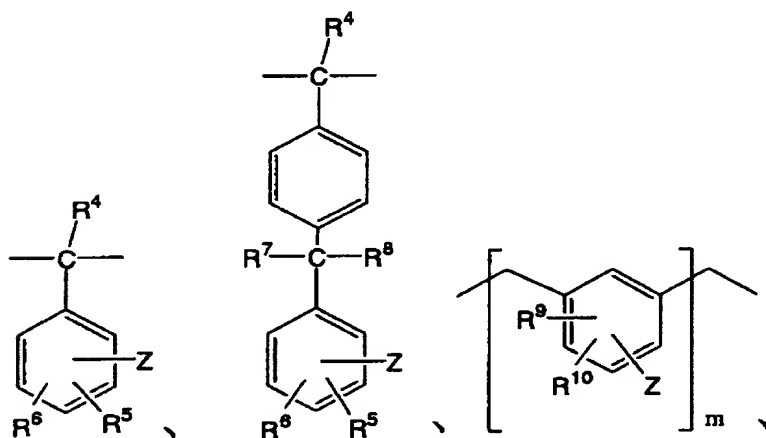


【 0 0 1 4 】

(式中、Zは水酸基またはカルボキシル基であり、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルコキシル基、炭素数1～6の鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、Aは単結合、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、カルボキシル基を有する炭素数1～5のアルキレン基、カルボキシル基を有する炭素数2～5のアルキリデン基、カルボニル基、

【 0 0 1 5 】

【化4】



【 0 0 1 6 】

から選択される2価の有機基であり、 R^4 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシル基であり、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立して炭素数1～5のアルキル基であり、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基であり、mは1～6の整数である)

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、酸解離性基が、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基

、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチル基、テトラヒドロフルニル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基およびメトキシプロピル基から選択される少なくとも一つである前記のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0018】

また、本発明は、基板上に第一レジスト層として有機ポリマー層を設け、該有機ポリマー層上に、第二レジスト層として前記のポジ型レジスト組成物を膜厚50～200nmの範囲で設けた基材を提供するものである。

【0019】

【発明の実施と形態】

(A) 成分

本発明で使用される(A)成分は、アルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂である。(A)成分は、アルカリ可溶性を呈するためのフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有し、かつ対ドライエッチング性を高めるためのシロキサン骨格を有するものであれば、とくに限定されるものではない。

なかでも本発明で好適な(A)成分は、(a1)アルカリ可溶性基含有シロキサン単位および(a2)酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基含有シロキサン単位を含むアルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂であり、これらは、露光部のアルカリ溶解性と未露光部のアルカリ不溶性が高いため、よりコントラストが大きく、解像性やレジストパターン形状に優れることを有する。

また、F₂エキシマレーザーに対する透過性が向上し、高解像度のレジストパターンが形成可能となる。

【0020】

(a1)単位は、アルカリ可溶性基(フェノール性水酸基やカルボキシル基など)とシロキサン基のケイ素原子とを、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数5～8のシクロアルキレン基、炭素数7～12のアラルキレン基などの2価の有機基で連結した単位であるのがよい。これらのうち、とくにはアラルキレン基が好ましい。

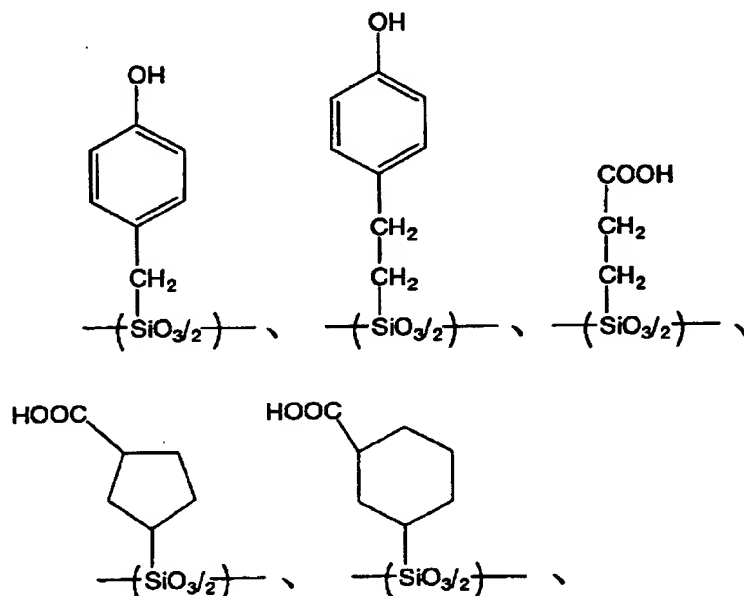
シロキサン基としては、 $(-\text{SiO}_{3/2}-)$ で表されるシルセスキオキサン単

位が緻密な膜が形成でき、対ドライエッチング性に優れることから好ましい。

なお、(a 1) 単位を例示すると次のような単位が挙げられる。

【0021】

【化5】



【0022】

なかでも (a 1) 単位としては、安価で容易に入手できることなどから、ヒドロキシアラルキルシルセスキオキサン単位、とくにはヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位が好ましい。

【0023】

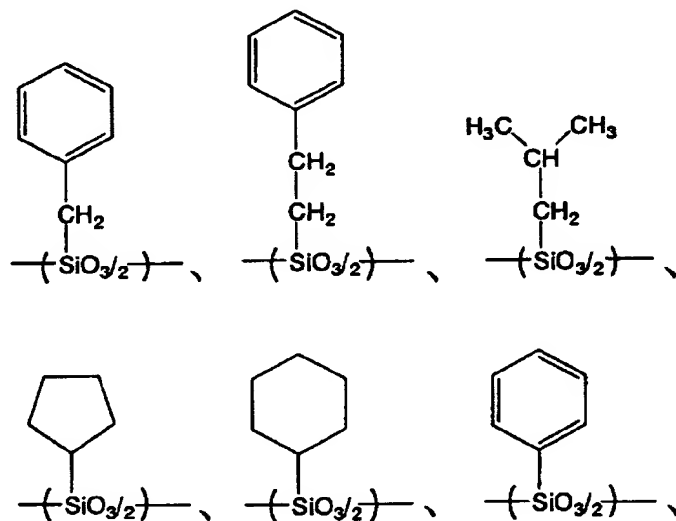
(a 2) 単位は、酸解離性基を有しないアルカリ不溶性基である炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状または環状の置換または非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基が、シロキサン基のケイ素原子に結合した単位であるのがよい。これらのうち、とくにはアリール基やアラルキル基が好ましい。

シロキサン基としては、(a 1) 単位と同様にシルセスキオキサン単位が同様な理由により好ましい。

なお、(a 2) 単位を例示すると次のような単位が挙げられる。

【0024】

【化6】



【0025】

なかでも (a 2) 単位としては、やはり (a 1) 単位と同様に安価で容易に入手できることなどから、アラルキシルセスキオキサン単位、アリールシルセスキオキサン単位であり、とくにはベンジルシルセスキオキサン単位、フェニルシルセスキオキサン単位が好ましい。

【0026】

(A) 成分における (a 1) および (a 2) 単位の組合せとしては、ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位およびフェニルシルセスキオキサン単位を含むものが好ましい。

(A) 成分における (a 1) および (a 2) 単位のモル比は、1 : 9 ないし 9 : 1、好ましくは 5 : 5 ないし 8 : 2 である。

【0027】

本発明の (A) 成分の合成は、例えば下記実施例に示したように、特許 2567984 号に記載の方法を利用して製造できる。

【0028】

また (A) 成分の重量平均分子量は、1, 0 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0、好ましくは 2, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 の範囲である。1, 0 0 0 未満であると、被膜形成性が劣り、耐ドライエッチング性が低下し、1 0 0, 0 0 0 を超えるとアルカリへの溶解速度が落ち、解像性が悪くなり好ましくない。

【 0 0 2 9 】

(A) 成分の含有量は、組成物中、3 ~ 1 0 重量%、好ましくは 3 ~ 6 重量% である。(A) 成分が、3 重量% 未満であると被膜形成性に劣り、耐ドライエッチング性が低下するので好ましくなく、逆に 1 0 重量% を超えると所望の膜厚が得られ難くなるので好ましくない。

【 0 0 3 0 】

(B) 成分

本発明で使用する (B) 成分は、放射線の照射により、酸を発生する化合物からなる酸発生剤であればよく、とくに限定されず、これまで公知の酸発生剤を使用できるが、好ましくはアニオンが炭素数 1 ~ 1 0 のフルオロアルキルスルホン酸イオンのオニウム塩である。

オニウム塩のカチオンとしてはメチル基、エチル基、プロピル、*n*-ブチル基、*tert*-ブチルのような低級アルキル基またはメトキシ基、エトキシ基のような低級アルコキシ基で置換されていてもよいフェニルヨードニウムまたはスルホニウムが挙げられる。

アニオンとしては炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである。炭素数が長くなるほど、またフッ素化率 (アルキル基中のフッ素原子の割合) が小さくなるほどスルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基の水素原子の全部がフッ素化されたフルオロアルキルスルホン酸が好ましい。

【 0 0 3 1 】

具体的には、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4-*tert*-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノ

ナフルオロブタンスルホネート、トリ（４－メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。これらのうちトリフェニルスルホニウムのメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートが好ましい。これらは１種または２種以上同時に用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

（Ｂ）成分は、（Ａ）成分１００重量部に対し、０．１～２０重量部、好ましくは１～１０重量部の割合で用いることができる。（Ｂ）成分が、０．１重量部未満であるとレジストパターンが形成され難くなるので好ましくなく、逆に２０重量部を超えると均一な溶液が得られ難くなり、また保存安定性が悪化するので好ましくない。

【 0 0 3 3 】

（Ｃ）成分

本発明で使用する（Ｃ）成分は、フェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子の少なくとも一つを酸解離性基で置換した化合物である。これらは、フェノール性水酸基、カルボキシル基のようなアルカリ可溶性基の一部を、アルカリ溶解抑制基として働く酸解離性基で置換することにより、アルカリ溶解抑制化合物となるが、露光部は（Ｂ）酸発生剤から生じた酸の触媒反応により酸解離性基が分解することで、アルカリ可溶性に変化する機能を有する。すでに３成分系化学増幅型ポジ型レジストにおいて、公知の溶解抑制剤である。これらはこれまで分子量１，０００以下の低分子量化合物や重量平均分子量２，０００～２０，０００のポリヒドロキシスチレンなどの高分子量化合物に酸解離性基を導入したものなどの多種多様なものが提案されており、そのようなものから任意に用いることができる。

そのような（Ｃ）成分としては、フェノール性水酸基やカルボキシル基を有する分子量１，０００以下の低分子量化合物のフェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子の一部を酸解離性基で置換したものが好ましく挙げられる。

【 0 0 3 4 】

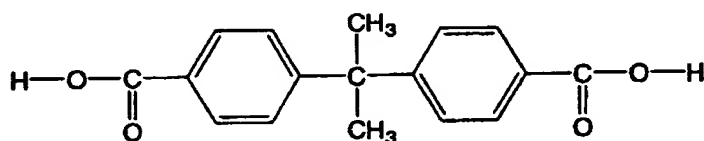
そのような分子量１，０００以下の低分子量化合物としては、

ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、
 ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メタン、
 2- (4-ヒドロキシフェニル) - 2- (2'-ヒドロキシフェニル) プロパン
 、
 2- (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) - 2- (2', 3', 4'-トリ
 ヒドロキシフェニル) プロパン、
 トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、
 ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) - 2-ヒドロキシフェニル
 メタン、
 ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) - 2-ヒドロキシフェニル
 メタン、
 ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル) - 2-ヒドロキシフ
 ェニルメタン、
 ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) - 3, 4-ジヒドロキシフ
 ェニルメタン、
 ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル) - 3, 4-ジヒドロキシフ
 ェニルメタン、
 ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) - 3, 4-ジヒドロキシフェニル
 メタン、
 ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) - 4-ヒド
 ロキシフェニルメタン、
 ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) - 3, 4-
 ジヒドロキシフェニルメタン、
 1- [1- (4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] - 4- [1, 1-ビス (4-
 ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン；
 フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノールから選
 択される幾つかのフェノール類のホルマリン縮合物の2~6核体；
 ビフェニルポリカルボン酸、
 ナフタレン (ジ) カルボン酸、

ナフタレントリ酢酸、
ベンゾイル安息香酸、
アントラセンカルボン酸、

【0035】

【化7】



【0036】

2, 2' -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) プロパン酸、
4, 4' -ビス (4 -ヒドロキシフェニル) ペンタン酸、
コール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸などの胆汁酸
などが挙げられる。

【0037】

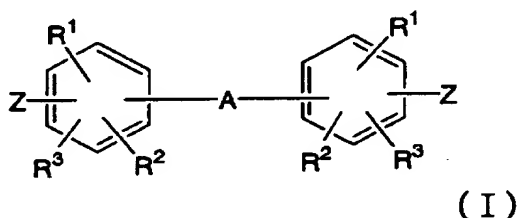
上記低分子量化合物を置換する際に用いる酸解離性基は、多数のものが提案されているものの中から任意に選択できる。そのような基としては、例えば、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基のような第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基；tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基のような第3級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチル基、tert-アミル基などの第3級アルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状エーテル基；エトキシエチル基、メトキシプロピル基などのアルコキシアルキル基；1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基などの1-低級アルキルシクロアルキル基；1-メチルアダマンチル基、1-エチルアダマンチル基などの1-低級アルキルポリシクロアルキル基などが好ましいものとして挙げられる。

【0038】

(C) 成分の中でも、上記例示化合物のような低分子量タイプを用いると解像性に優れることから好ましい。この低分子量タイプとしては、下記一般式 (I) で表される化合物の少なくとも一つの水酸基またはカルボキシル基の水素原子を、第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、環状エーテル基およびアルコキシアルキル基から選択される酸解離性基で置換した化合物が好ましい。

【0039】

【化8】

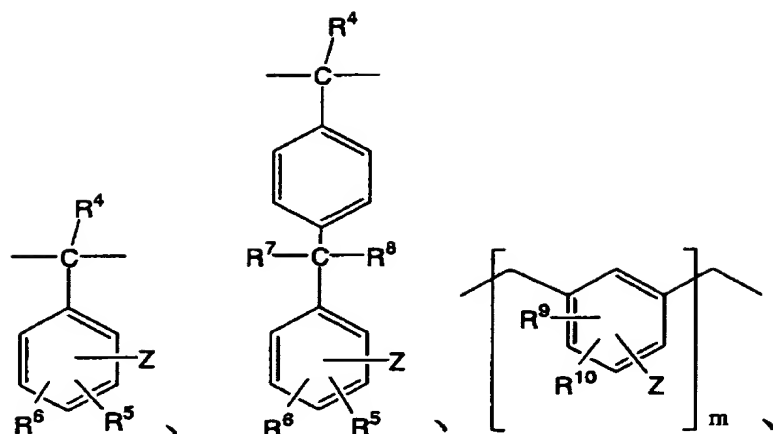


【0040】

(式中、Zは水酸基またはカルボキシル基であり、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルコキシル基、炭素数1～6の鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、Aは単結合、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルキリデン基、カルボキシル基を有する炭素数1～5のアルキレン基、カルボキシル基を有する炭素数2～5のアルキリデン基、カルボニル基、

【0041】

【化 9】



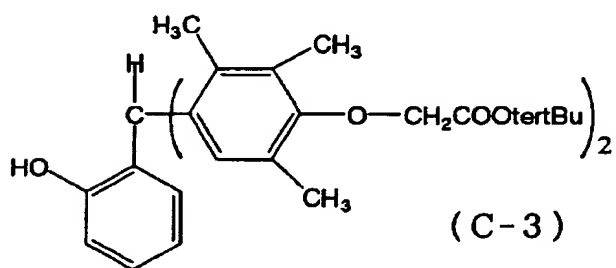
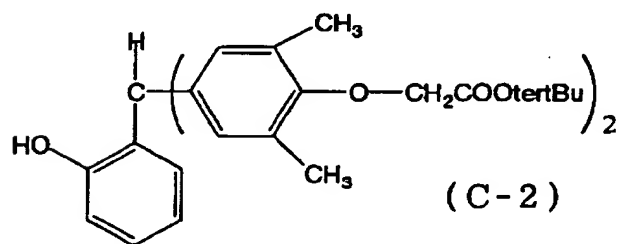
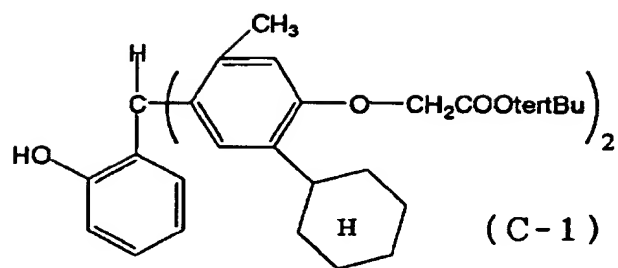
【0042】

から選択される2価の有機基であり、 R^4 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシル基であり、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立して炭素数1～5のアルキル基であり、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、炭素数1～5のアルキル基であり、 m は1～6の整数である)

このような化合物の具体例としては次の化合物(C-1)～(C-14)が挙げられる。

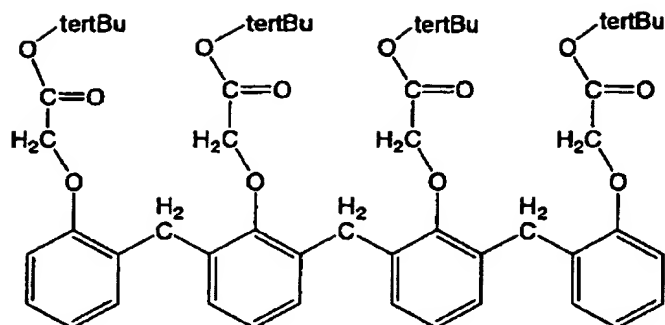
【0043】

【化10】

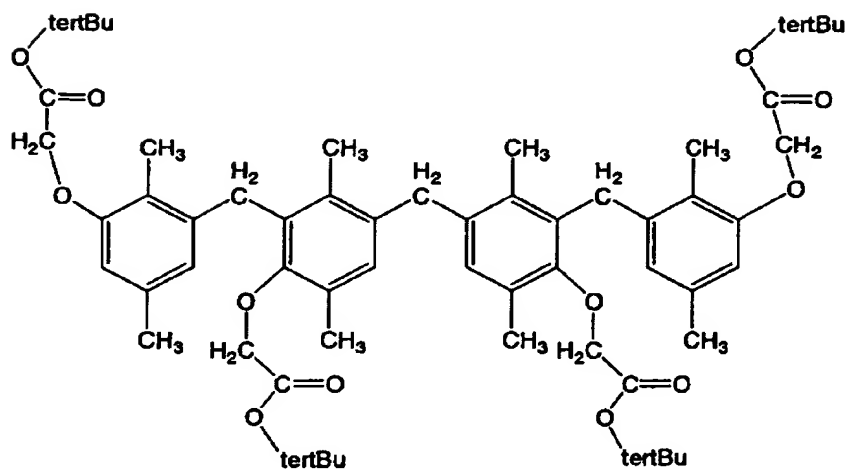


【0044】

【化 1 1】



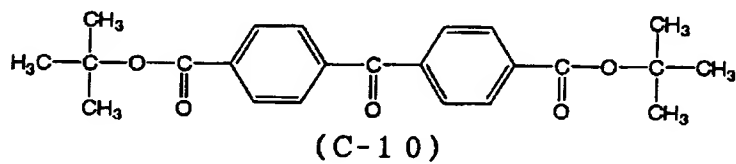
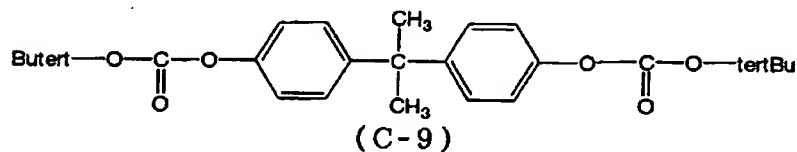
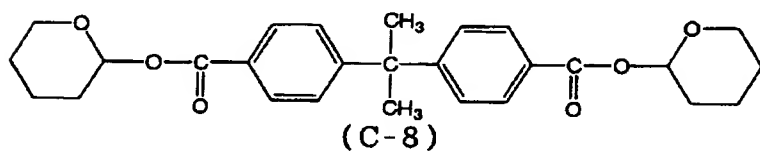
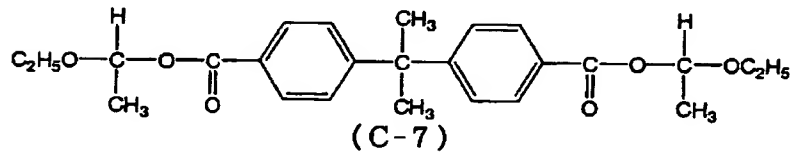
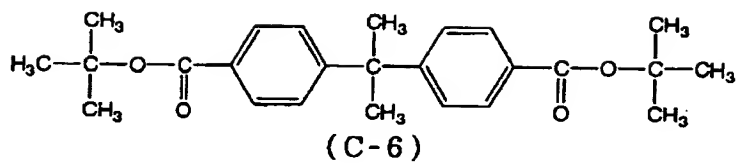
(C-4)



(C-5)

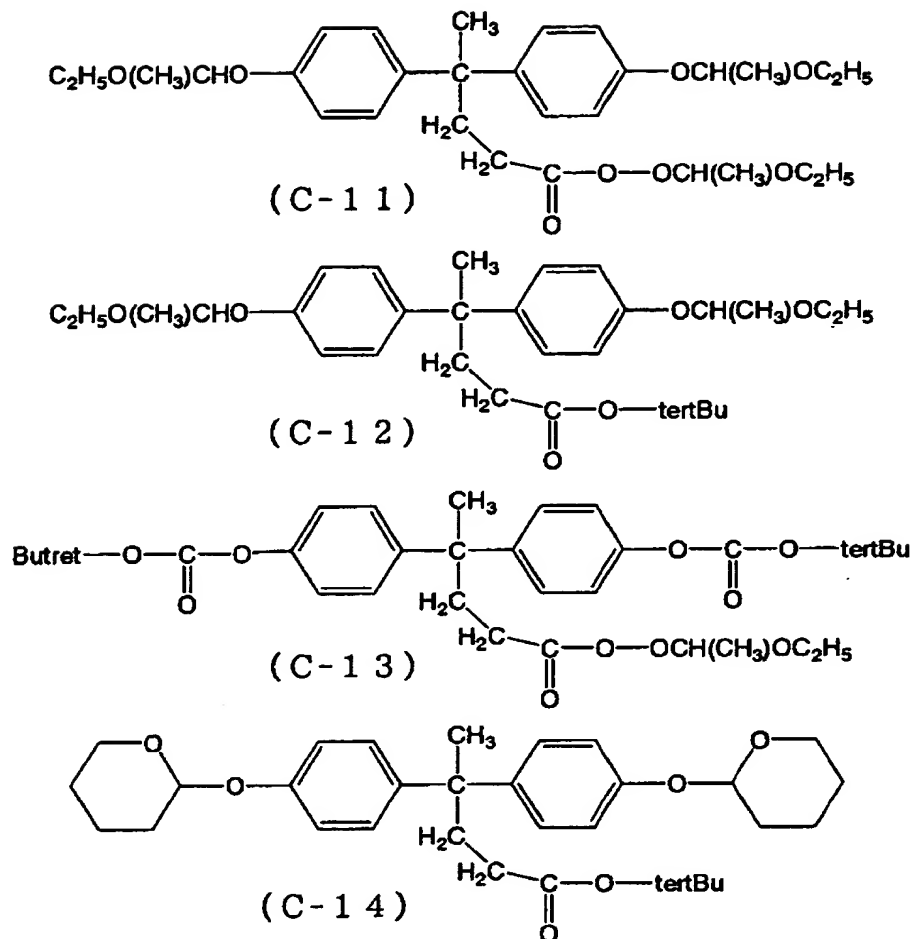
【0 0 4 5】

【化 12】



【0046】

【化 1 3】



【0047】

(C) 成分の水酸基またはカルボキシル基の置換割合は、酸解離性基の種類にもよるが、化合物中の全水酸基またはカルボキシル基の50%以上、好ましくは60~100%程度が置換されていることが好ましく、50%未満であるとコントラストが低くなり良好なレジストパターンが得られず好ましくない。

【0048】

本発明の(C)成分の合成方法は、とくに限定されるものではなく、常法により合成でき、例えば、上記のフェノール性水酸基やカルボキシル基を有する化合

物を有機溶媒に溶解し、これに塩基性触媒および酸解離性基に対応する化合物を添加し、20～70℃程度の温度で1～10時間程度反応を行った後、反応液を多量の酸水溶液または水中に注ぎ、静置し、有機溶媒層（上層）を取り出し、その後、酸水溶液または水で数回洗浄して、反応液中の塩基性触媒および塩などを除去し、有機溶媒を減圧除去するなどして、（C）成分を得ることができる。

【0049】

上記有機溶媒としては、上記成分が溶解する溶媒であれば良く、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタン等のエーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類等を挙げることができる。

【0050】

上記塩基性触媒としては、例えば、エチルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン等の一級または二級アミンや、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の低級アルキル基を含む三級アミンが挙げられ、とくにトリエチルアミン等が好ましい。

【0051】

上記酸解離性基に対応する化合物としては、例えば、酸解離性基がtert-ブチルオキシカルボニル基の場合は、ジ-tert-ブチルジ-カルボネートであり、テトラヒドロフラン基の場合は、2，3-ジヒドロピランであり、エトキシエチル基の場合は、1-クロロ-1-エトキシエタン、エチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0052】

上記酸水溶液としては、酸解離性基が酸により分解しないよう、弱酸性の酸であることが好ましく、酢酸水溶液などが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

(C) 成分は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対し、1 ～ 5 0 重量部、好ましくは 1 0 ～ 3 0 重量部の範囲で用いられる。(C) 成分が、1 重量部未満であるとコントラストが低くなり良好なレジストパターンが得られないので好ましくなく、逆に 5 0 重量部を超えると耐ドライエッチング性が低下するので好ましくない。

【 0 0 5 4 】

その他成分

本発明のポジ型レジスト組成物は、必要に応じて上記以外の各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば、サリチル酸、マロン酸等の有機カルボン酸やトリエチルアミン、トリブチルアミン、ジブチルアミン、トリエタノールアミンなどの第 2 級または第 3 級アミンが挙げられる。

上記添加剤の配合割合は、(A) 成分に対し、0. 0 1 ～ 5 重量%、好ましくは 0. 0 5 ～ 1 重量%の範囲である。この範囲であると、レジストパターン形状および感度が向上するため好ましい。

【 0 0 5 5 】

また本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止剤や塗布性を向上させる界面活性剤等を適宜配合することができる。

【 0 0 5 6 】

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記した各成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸

メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0057】

本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、シリコンウェーハ等の基板の上に、ポジ型レジスト組成物の溶液をスピンナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いでパターンが描かれたホトマスクを介して露光する。次にこれを露光後加熱（PEB）した後、現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像（レジストパターン）を得ることができる。なお、レジストパターンの解像性をさらに高めるためには、基板と本発明の組成物を用いて得られる感光層との間に反射防止膜を介在させるとよい。

【0058】

また、本発明のポジ型レジスト組成物は、ポリシロキサン骨格を有する樹脂を含むことで、優れたドライエッチング耐性を有するので基板の上に薄膜が形成可能であり、二層レジスト法に有用である。このような二層レジストを設けた基材は、レジストパターンの解像性をさらに高めることができる。

その好適な基材は、まず、シリコンウェーハ等の基板の上に、下層レジスト層として、ノボラック樹脂系、g線またはi線用のレジストなどの、 O_2 リアクティブエッチングによりドライエッチング可能な有機ポリマー層を200～800nmの厚さに設け、次に、該有機ポリマー層の上に、本発明のポジ型レジスト組成物をスピン塗布し、膜厚50～200nm、好ましくは50～100nmの上層レジスト層を設けた基材である。上層レジスト層は、上記と同様の方法でレジストパターンを形成後、上層のレジストパターンをマスクとした O_2 リアクティブドライエッチングを行うことにより、下層レジスト層が選択的にエッチングされ、上層のレジストパターンを下層にも形成することができる。

【0059】

なお、本発明の組成物は、下記の実施例において、露光光源にKrFエキシマ

レーザーを用いたが、KrFエキシマレーザー以下の短波長光、例えば、F₂エキシマレーザー（157nm）やEUV（真空紫外線13nm）を光源とするプロセス、とくにF₂エキシマレーザーに有用であり、高解像性で断面形状の良好なレジストパターンを形成可能である。

【0060】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明は下記例に限定されるものではない。

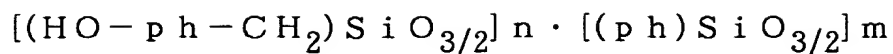
（製造例）

本製造例では、特許2567984号に記載の方法を使用して、本発明における（A）成分を製造した。

かき混ぜ機還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム84.0g（1.0mol）と水400mlを投入したのち、滴下ロートより、p-メトキシベンジルトリクロロシラン51.1g（0.20mol）、フェニルトリクロロシラン16.9g（0.08mol）およびジエチルエーテル100mlの混合液を2時間で滴下し、さらに1時間熟成した。反応終了後、反応混合物をエーテルで抽出し、エーテルを減圧下留去したのち、得られた加水分解生成物へ水酸化カリウムの10重量%溶液0.2gを加え、200℃で2時間熟成することにより、コポリ（p-メトキシベンジルシルセスキオキサン・フェニルシルセスキオキサン）を得た。得られたコポリマーを150mlのアセトニトリルに溶解し、ここへトリメチルシリルヨード80g（0.40mol）を加え、還流下に24時間かきまぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下にかきまぜた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を減圧下に留去し、ついで得られたポリマーをアセトンとn-ヘキサンで再沈し減圧加熱乾燥すること、目的とするアルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂である、下記式で示されるp-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位のコポリマーを得た。

【0061】

【化 14】



(式中、 $n/(n+m)=0.7$ 、 $m/(n+m)=0.3$ 、phはフェニル基である)

【0062】

(実施例 1)

(A) 成分

上記製造例で得られた樹脂

(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位とフェニルシルセスキオキサン単位とのモル比が70:30のコポリマー (p-ヒドロキシベンジル・フェニルシルセスキオキサン、重量平均分子量=7500))

100重量部

(B) 成分

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンサルホネート

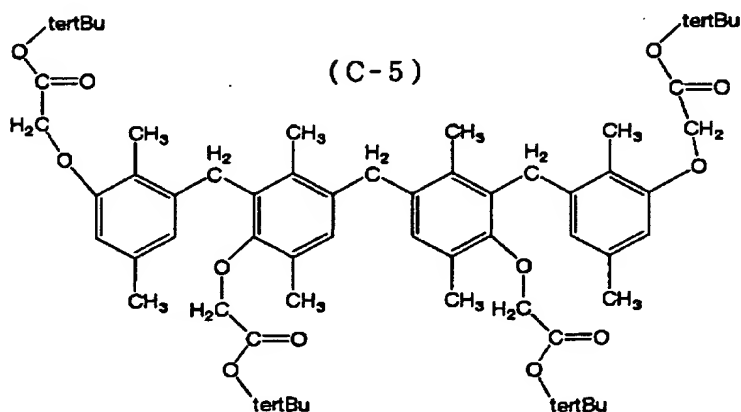
3重量部

(C) 成分

下記化合物 (C-5)

【0063】

【化 15】



【 0 0 6 4 】

3 0 重量部

その他成分

トリエタノールアミン

0. 3 重量部

【 0 0 6 5 】

上記 (A)、(B)、(C) およびその他成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート 1 6 6 0 重量部に溶解した後、孔径 0. 1 μ m のメンブレンフィルターをとおしてろ過し、ポジ型レジスト組成物の溶液を得た。

6 インチシリコンウェーハに上記ポジ型レジスト組成物の溶液をスピコートし、ホットプレート上 9 0 $^{\circ}$ C で 9 0 秒間乾燥することにより、膜厚 1 0 0 n m のレジスト層を形成した。

次いで、縮小投影露光装置 F P A - 3 0 0 0 E X 3 (キヤノン社製) により、K r F エキシマレーザー (2 4 8 n m) を選択的に照射したのち、1 1 0 $^{\circ}$ C で 9 0 秒間加熱 (P E B) 処理し、2. 3 8 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 $^{\circ}$ C にて 6 0 秒間パドル現像した。次いで、純水で 3 0 秒間リンスし、ポジ型のレジストパターンを得た。

このようにして 1 8 0 n m のラインアンドスペースパターンが得られ、そのときの露光量は 2 2 m J / c m ² であり、その断面形状は矩形に近い良好なものであった。

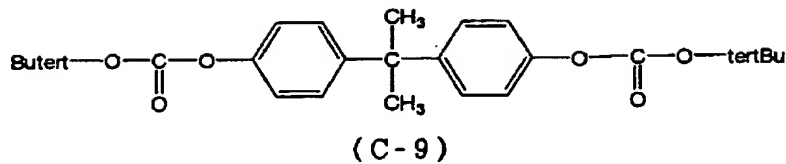
【 0 0 6 6 】

(実施例 2)

実施例 1 において、(C) 成分を同量の下記化合物 (C - 9) に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物の溶液を得た。

【 0 0 6 7 】

【化 1 6】



【0 0 6 8】

次いで、実施例 1 と同様にレジストパターンニングを行ったところ、180 nm のラインアンドスペースパターンが得られ、そのときの露光量は 20 mJ/cm² であり、その断面形状は矩形に近い良好なものであった。

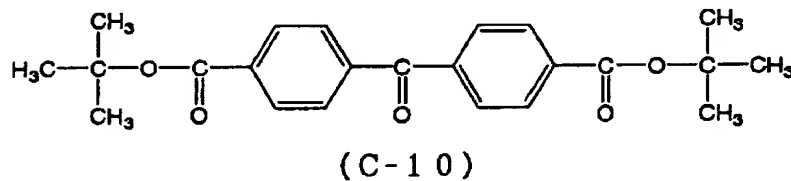
【0 0 6 9】

(実施例 3)

実施例 1 において、(C) 成分を同量の下記化合物 (C-10) に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物の溶液を得た。

【0 0 7 0】

【化 1 7】



【0 0 7 1】

次いで、実施例 1 と同様にレジストパターンニングを行ったところ、180 nm のラインアンドスペースパターンが得られ、そのときの露光量は 22 mJ/cm² であり、その断面形状は矩形に近い良好なものであった。

【0 0 7 2】

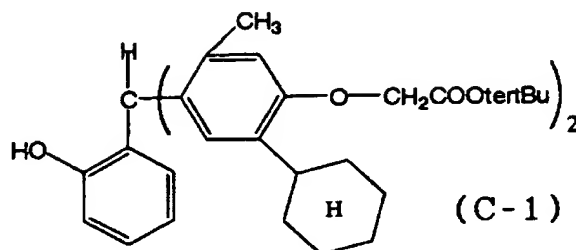
(実施例 4)

実施例 1 において、(C) 成分を同量の下記化合物 (C-1) に代えた以外は

、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物の溶液を得た。

【0073】

【化18】



【0074】

次いで、実施例1と同様にレジストパターンニングを行ったところ、180nmのラインアンドスペースパターンが得られ、そのときの露光量は24mJ/cm²であり、その断面形状は矩形に近い良好なものであった。

【0075】

(実施例5)

下層膜としてg線用レジスト(商品名:OFPR-800(東京応化工業社製))を、シリコン基板上に回転塗布し、200℃で30分間ベークした。該第一のレジスト膜厚は640nmであった。次に、上層膜として実施例1で調製して得られたレジスト溶液からトリエタノールアミンを除いた以外は、同様なレジスト溶液を第一のレジスト膜上に回転塗布し、90℃で90秒間プリベークした。該第二のレジスト膜厚は100nmとした。次いで、KrFエキシマレーザーを実施例1と同様にして選択的に照射し、110℃で90秒間PEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像した。その後、平行平板型RIE(リアクティブイオンエッチング)装置を用いてO₂RIEにより、5-10分間エッチングを行った。その結果、180nm孔径のホールパターンが得られ、そのときの露光量は、52mJ/cm²であり、その断面形状は垂直なポジ型レジストパターンが形成されていた。

【 0 0 7 6 】

(比較例)

実施例 1 において、(A) 成分をヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 4 0 モル%、フェニルシルセスキオキサン単位 4 0 モル%および t e r t - ブトキシカルボニルオキシベンジルシルセスキオキサン単位 2 0 モル%の共重合体に代え、さらに (C) 成分を省いた以外は、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物の溶液を得た。

次いで、実施例 1 と同様にレジストパターンニングを行ったところ、2 0 0 n m のラインアンドスペースパターンが限界であり、そのときの露光量は 2 5 m J / c m²であった。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、K r F エキシマレーザー以下の短波長光、例えば、F₂ エキシマレーザー (1 5 7 n m) や E U V (真空紫外線 1 3 n m) を光源とするプロセスに有用であり、高解像性で断面形状の良好なレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物およびそのレジスト層を設けた基材が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 K r F エキシマレーザー以下の短波長光、例えば、F₂エキシマレーザー（157 nm）やEUV（真空紫外線13 nm）を光源とするプロセスに有用であり、高解像性で断面形状の良好なレジストパターンを形成可能なポジ型レジスト組成物およびそのレジスト層を設けた基材を提供すること。

【解決手段】 （A）アルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂、（B）放射線の照射により酸を発生する化合物からなる酸発生剤、および（C）フェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素原子の少なくとも一つを酸解離性基で置換した化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名 東京応化工業株式会社